

整理番号	H29-J-123	報告者氏名	福元 博基
------	-----------	-------	-------

研究課題名 Mallory 反応を利用した含フッ素多環芳香族有機半導体の創製

<代表研究者> 機関名：茨城大学 職名：准教授 氏名：福元 博基

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、電子・光デバイス内の n 型有機半導体材料として応用可能な含フッ素多環芳香族炭化水素 (F-PAH) の創製を目的として、入手容易でかつ低毒性のフッ素骨格源であるオクタフルオロシクロペンテン (OFCP) を原料とする F-PAH の短工程合成法の開発ならびに合成した F-PAH の高分子化について検討した。

まず、OFCP と芳香族マグネシウム試薬およびリチウム試薬を連続的に反応させることにより、分子内光環化反応 (Mallory 反応) 前駆体を 3 工程で、引き続き Mallory 反応も含めても合計で高々 4 工程で目的の π 拡張型 F-PAH の合成を可能とした。合成した π 拡張型 F-PAH の X 線結晶構造解析により、F-PAH 分子の集積構造を明らかにした。また、DFT 計算を用いて π 拡張型 F-PAH の電子状態を見積もることにより、多数の C-F 結合の PAH 骨格への導入効果を検証した。対応する無置換の F-PAH に比べて、HOMO-LUMO ギャップの変化の有意な差は見られなかったが、HOMO、LUMO 準位の大幅な低下に影響を及ぼすことを見出した。

さらに、本合成法をキノリン環、ピリジン環にも適用し、含ヘテロ環 F-PAH 類縁体を合成できることも明らかにした。特に、フェニルピリジン骨格を有する F-PAH のイリジウム錯体は発光特性を示すことも見出した。

一方、本合成法を用いて合成したヒドロキシ基を有する F-PAH の高分子化について検討した。本研究では様々な脂肪族および芳香族ジクロリドとの重縮合によるポリエステル合成を検討した。合成したポリエステルの TGA 測定では 5% 重量損失温度が約 250 °C であることを明らかにした。フッ素骨格の導入により、ポリエステルの耐熱性にある程度寄与することを確認できたものの、ほとんどのポリエステルは有機溶媒に不溶であることから、有機溶媒への可溶化が今後の課題であることを確認した。

本研究成果の一部は学術誌論文 (π 拡張型 F-PAH : 引用 (8)、含フッ素ポリエステル : 引用 (9)) として、研究期間終了後にすでに発表済みである (次ページ参照)。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭】

(1) 福元 博基、「環状ペルフルオロアルケンを原料とする含フッ素多環芳香族化合物の合成」、フッ素化学の最前線とフッ素化学工業セミナー (F&F インターナショナル)、ダイキン工業株式会社(大阪)、2018/5/17.

(2) 里見 享・福元 博基・吾郷 友宏・久保田 俊夫、「Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成 (2)」、日本化学会第 98 春季年会、日本大学船橋キャンパス、船橋、2018/3/22.

(3) 田村 祐輝・福元 博基・久保田 俊夫・吾郷 友宏、「Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成 (1)」、日本化学会第 98 春季年会、日本大学船橋キャンパス、船橋、2018/3/22.

【ポスター】

(4) 田村 祐輝, 福元 博基, 吾郷 友宏, 久保田 俊夫、「Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成と性質および構造」、第 29 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、ワークプラザ勝田、ひたちなか、2018/11/30.

(5) 里見 享, 福元 博基, 吾郷 友宏, 久保田 俊夫、「含フッ素 4-アザフェナントレンの合成とイリジウム錯体への応用」、第 29 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、ワークプラザ勝田、ひたちなか、2018/11/30.

(6) 田村祐輝・福元博基・吾郷友宏・久保田俊夫、「Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成と性質」、第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2018/9/8.

【誌上】

学術誌論文

(7) Gotsu, O.; Shiota, T.; Fukumoto, H.*; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Yajima, T.; Agou, T.*; Kubota, T.* “Fluorine-Containing Dibenzoanthracene and Benzoperylene-Type Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Synthesis, Structure, and Basic Chemical Properties”, *Molecules* **2018**, *23*, 3337-3346. DOI: 10.3390/molecules23123337.

(8) Kataoka, S.; Fukumoto, H.*; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Nishimura, K.; Agou, T.*; Kubota, T.* “Effective synthesis of fluorine-containing phenanthrene bearing hydroxyl group using Mallory reaction and its application for fluorinated polymers” *J. Fluorine Chem.* **2019**, *218*, 84-89. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.11.017

解説記事

(9) 福元 博基、「含フッ素環状アルケンを原料とする π 共役高分子の開発」ケミカルエンジニアリング、第 63 巻第 10 号、16-20.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【目的】 π 共役系が高度に発達した多環芳香族炭化水素（PAH）はトランジスタ、太陽電池などの電子デバイスに用いられる有機半導体材料として注目される物質群である。その多くは p 型特性を示す一方、n 型特性を示す PAH の種類は限定されているため、PAH をベースとする n 型有機半導体の開発は有機エレクトロニクスの発展において喫緊の課題である。

PAH の n 型特性変換の方法として、電気陰性度の高いフッ素もしくは有機フッ素基を導入による含フッ素多環芳香族炭化水素（F-PAH）の構築が挙げられる。しかしながら、一般的に PAH のフルオロ化には取り扱いが困難なフッ素化剤を過酷な反応条件で使用するため、簡便かつ安全な有機フッ素基の導入方法を開拓する必要がある。

近年、当グループでは入手容易で扱いやすいオクタフルオロシクロペンテン（OFCP）をフッ素骨格源として、求核試薬による芳香環導入と続く分子内光環化反応（Mallory 反応）により、高々二段階で含フッ素フェナントレンを合成した（図 1）。特に Mallory 反応は芳香環上の置換基の制約を受けにくいいため、様々な F-PAH の合成が可能である。例えば、臭素などのハロゲンが結合した F-PAH はクロスカップリングによる含フッ素 π 共役高分子を、ヒドロキシ基などの官能基が結合した場合には耐熱性ポリエステル、ポリカーボネートを合成可能である。

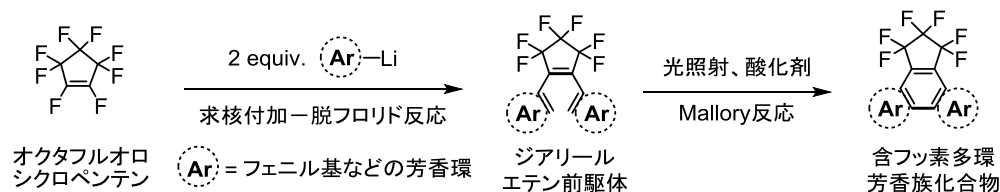


図 1 Mallory 反応による含フッ素多環芳香族化合物の合成

本報告書では、本研究で実施した (I) 求核付加-脱フロリド反応と Mallory 反応の組み合わせによる π 拡張型 F-PAH の開発、(II) ヒドロキシ基を有する含フッ素 F-PAH の開発と含フッ素ポリエステル合成への展開、について述べる。

【経過、結果および考察】

(I) 求核付加-脱フロリド反応と Mallory 反応の組み合わせによる π 拡張型 F-PAH の開発

まず、OFCP とフェニルマグネシウムブロミドとの求核付加-脱フロリド反応で一置換体 (1) を合成した。次いで同様に 1 と 4-ブロモリチウムを作用させることにより、二置換体 (2) を得た。この二置換体を先にリチオ化した上で一置換体 1 を反応させることにより、Mallory 前駆体 (3) を合成した。最後に、前駆体 3 の分子内光環化反応を行うことで、目的の π 拡張型 F-PAH をジベンゾアントラセン (4a) とベンゾペリレン (4b) の混合物として得た。両 π 拡張型 F-PAH は昇華ならびにカラムクロマトグラフィーにより分離することができ、それぞれの分子構造を ^1H 、 ^{19}F NMR 測定と X 線結晶構造解析により明らかにした（図 2）。

ジベンゾアントラセン 4a とベンゾペリレン 4b はともに結晶中で積層構造をとる。例えば 4a の隣接分子間の面間距離が 3.55 Å であることから、分子間に強い π - π 相互作用がはたらいている。また、隣接分子間のペルフルオロシクロペンテン骨格のフッ素-フッ素距離は 2.67 Å であり、van der Waals 半径の和 (2.94 Å) よりも短いことから、積層構造の形成において部分的なフッ素-フッ素相互作用が寄与していることも示唆された。

4a と 4b の UV-vis スペクトル（ジクロロメタン中）では、吸収極大波長がそれぞれ 301 nm、309 nm に現れた。Mallory 前駆体 (3) の 262 nm に比べて 40 nm ほど長波長にシフトしたことから、分子全体の π 共役系が拡張していることがわかった。また、ベンゾペリレン 4b では長波長側に明瞭なピークが 379 nm、401 nm に観測されたことから、ジベンゾアントラセンに比べて分子全体の π 共役系がより広がっていることがいえる。4a と 4b はジクロロメタン中で発光を示し、それらの発光極大波長はそれぞれ 411 nm、418 nm であった。

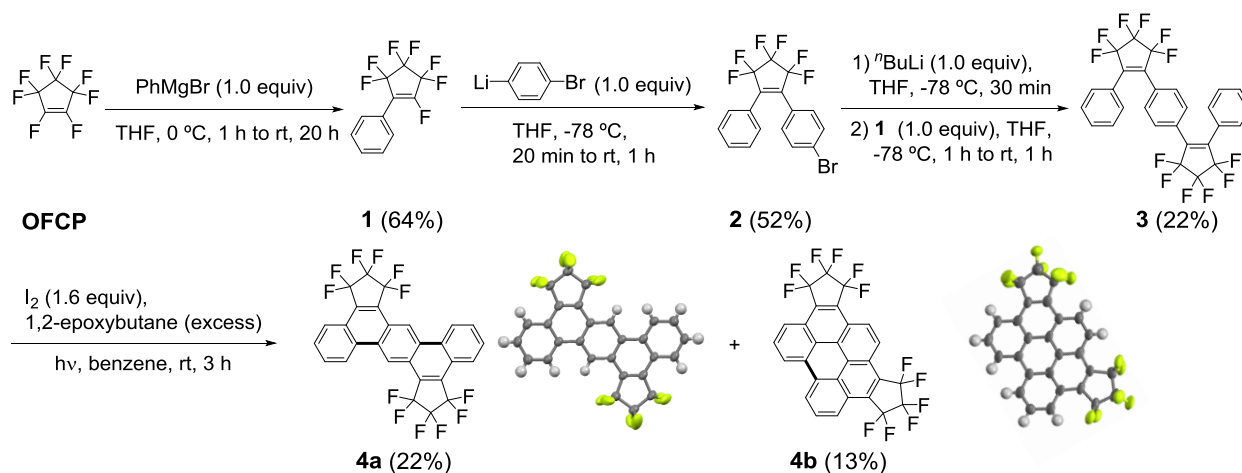


図2 Mallory反応によるπ拡張型F-PAHの合成

導入したフッ素骨格の効果を調べるために、DFT (B3LYP/6-311G(d)) 計算による **4a** と **4b** エネルギー計算を行った。比較のために、**4a** と **4b** のすべてのフッ素原子を水素原子に置き換えた **4a*-H** と **4b*-H** についても同様な計算を行った。**4a**、**4b** それぞれの HOMO-LUMO ギャップ (3.79 eV、3.45 eV) は対応する **4a*-H**、**4b*-H** (3.76 eV、3.45 eV) のそれとほぼ同じであり、有意な差は見られなかった。一方、**4a**、**4b** の LUMO (-2.96 eV、-3.12 eV) および HOMO (-6.75 eV、-6.57 eV) エネルギーは **4a*-H**、**4b*-H** の LUMO (-1.60 eV、-1.77 eV) および HOMO (-5.36 eV、-5.22 eV) よりも低く見積もられたことから、ペルフルオロアルキル基の導入は拡張型 PAH の HOMO、LUMO 準位を下げる効果が十分にあることを明らかにした。

π 拡張型 F-PAH 以外にもヘテロ環を含む F-PAH 合成にも本方法は適用可能である。例えば、キノキサリン骨格 (**5**、**6**) やフェニルピリジン (PhPy) 骨格 (**7**) をベースとする F-PAH の合成も検討した (図3)。特に、PhPy 骨格を含む F-PAH **7** はイリジウム化合物と反応し、発光性金属錯体を与えることを見出した。

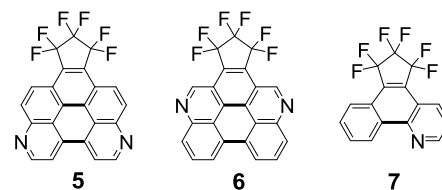


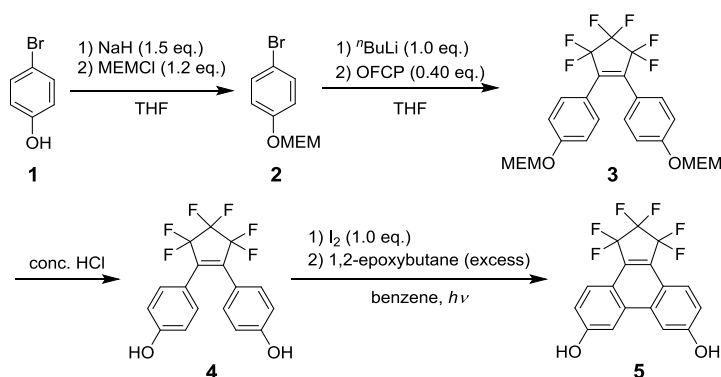
図3 含ヘテロ環F-PAH

今後の展開として、合成した一連の F-PAH の導電性、酸化還元挙動、発光性に関する測定を行い、トランジスタ、太陽電池、有機 EL などの電子・光デバイス材料への適用可能性を総合的に評価する。

(II) ヒドロキシ基を有する含フッ素 F-PAH の開発と含フッ素ポリエステル合成への展開

まず、あらかじめ合成した4-ブロモフェノール (**1**) の MEM 保護体 (**2**) をリチオ化し、OFCP と反応させることにより、ジアリールエテン (**3**) を合成した。**3** を塩酸で処理して得た Mallory 前駆体 (**4**) の光照射 (高圧水銀灯、365 nm、20 mW/cm²) 下での Mallory 反応を行うことで、ヒドロキシ基を有する含フッ素フェナントレン (**5**) を合成した (式1)。

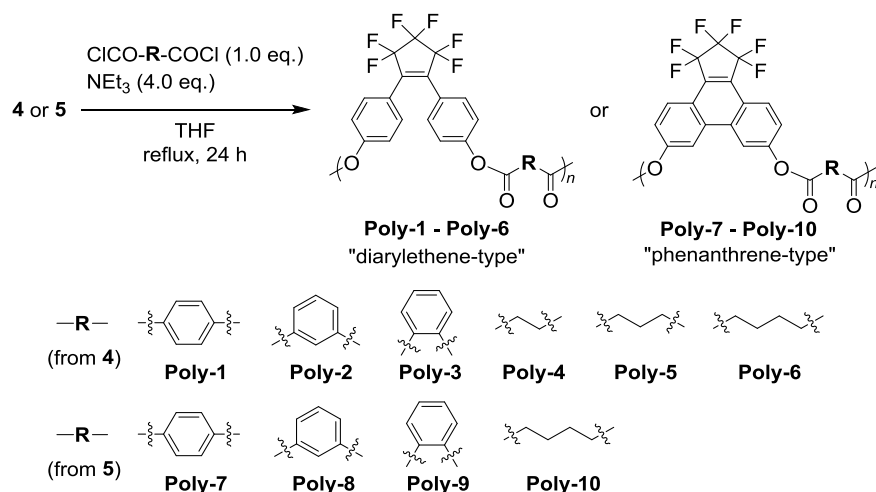
次に、合成したフェナントレン **5** と様々な酸ジクロリドとの重縮合を行い、目的の含フッ素ポリエステル (Poly-7-Poly-10) を得た。比較のために、前駆体 **4** と酸ジクロリドとの重縮合も同様に行い、対応するポリエステル (Poly-1-Poly-6) を得た (式2)。



式1 含ヒドロキシ基を有する含フッ素F-PAH合成

Phenanthrene-type ポリマー (**Poly-7–Poly-10**) と **Poly-2**、**Poly-6** 以外の diarylethene-type ポリマーは有機溶媒への溶解性が著しく低かったため、IR スペクトルの C=O 伸縮振動のピークの観測により構造を決定した。クロロホルムに可溶性な **Poly-2**、**Poly-6** については CDCl_3 中で測定した ^1H NMR, ^{19}F NMR のスペクトルにより、不溶性な **Poly-1** については固体 ^{13}C NMR 測定により、予想した構造と矛盾しないことを明らかにした。**Poly-6** の GPC 測定 (CHCl_3) を行ったところ、 $M_n=4,100$ であった。

また、液体の **Poly-6** 以外のすべてのポリマーの TGA 測定を行ったところ、diarylethene-type ポリマーである **Poly-1**、**Poly-3**、**Poly-5** の 5% 重量損失温度はそれぞれ 340、300、320 °C を示し、熱的に安定であることがわかった。一方、phenanthrene-type ポリマー (**Poly-7–Poly-10**) はいずれも 250 °C 前後であったことから、重合の途中で不溶化し、予想よりも重合度が上がらなかったと考えられる。



式2 開発したF-PAHモノマーを原料とする含フッ素ポリエステル合成

本研究で合成した F-PAH の高分子化はポリエステルなどのエンプラの耐熱性の向上に寄与できることを見出した反面、有機溶媒への可溶化が問題点として挙げられる。今後も引き続き、可溶性 F-PAH の高分子化を検討する。

最後に、本財団の研究助成により本研究テーマを円滑に実施することができました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。